

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-117090

(43)Date of publication of application : 25.04.2000

(51)Int.Cl.

B01J 2/00
C08G 18/18

(21)Application number : 11-238260

(71)Applicant : SUNSTAR ENG INC

(22)Date of filing : 22.03.1995

(72)Inventor : MAEDA NOBUHIKO
OKUNO TATSUYA
HATTORI YOSHIYA
GOTO JIYOUSHI

(30)Priority

Priority number : 06057059 Priority date : 28.03.1994 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF FINE POWDER COATED AMINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make excellent in storage stability in a closed container by simultaneously adding fine powder to solid amine powder, mixing and pulverizing so as to attain a specific value in the center particle size of the solid amine, while the solid amine is pulverized to make it to a specific value in the center particle size, and making the fine powder stuck on the solid amine surface.

SOLUTION: The fine powder having $<2\text{ }\mu\text{m}$ center particle size is stuck on the surface of the solid amine having $>50^{\circ}\text{C}$ melting point and $<20\text{ }\mu\text{m}$ center particle size, such that a weight ratio of the solid amine to the fine powder becomes $1/0.001\text{--}0.5$, then the active amino groups on the surface are covered. Here, while the solid amine is pulverized to $<20\text{ }\mu\text{m}$ center particle size, the amine is simultaneously mixed with the fine powder, and pulverized to become $<2\text{ }\mu\text{m}$ center particle size, and the fine powder is stuck to the solid amine surface. Also, the solid amine preliminarily pulverized to $<20\text{ }\mu\text{m}$ center particle size together with the fine powder at $<2\text{ }\mu\text{m}$ center particle size is stuck on the solid amine surface by using a high speed impact mixing agitator, a compression shearing mix agitator or a spray dryer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3769421

[Date of registration] 10.02.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-117090

(P2000-117090A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 0 1 J 2/00		B 0 1 J 2/00	B
C 0 8 G 18/18		C 0 8 G 18/18	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平11-238260
 (62) 分割の表示 特願平7-525082の分割
 (22) 出願日 平成7年3月22日 (1995.3.22)
 (31) 優先権主張番号 特願平6-57059
 (32) 優先日 平成6年3月28日 (1994.3.28)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390008866
 サンスター技研株式会社
 大阪府高槻市明田町7番1号
 (72) 発明者 前田 信彦
 兵庫県尼崎市稲葉元町1-7-21-403
 (72) 発明者 奥野 辰弥
 滋賀県栗太郡栗東町下戸山1590-4
 (72) 発明者 服部 善哉
 京都府京都市西京区大原野西境谷町2-9-22-504
 (72) 発明者 後藤 錠志
 兵庫県西宮市上鳴尾町22-2
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 微粉体コーティングアミンの製造法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、融点50℃以上および中心粒径20μm以下の固形アミンの表面に、中心粒径2μm以下の微粉体（固形アミンを除く）を、該固形アミンと微粉体の重量比が1/0.001~0.5となるように固着させて、表面の活性アミノ基を被覆したことから成る微粉体コーティングアミンの製造法を提供する。

【解決手段】 本発明の製造法は、固形アミンを中心粒径20μm以下に粉砕しつつ、同時にこれに微粉体を加えてその中心粒径2μm以下となるように混合粉砕するか；または予め中心粒径20μm以下に微粉砕した固形アミンを中心粒径2μm以下の微粉体と共に、高速衝撃式混合攪拌機、圧縮せん断式混合攪拌機または噴霧乾燥装置に用いて固形アミンの表面に微粉体を固着させることを特徴とする。

(2) 000-117090 (P2000-ch90)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点50℃以上および中心粒径20μm以下の固形アミンの表面に、中心粒径2μm以下の微粉体（固形アミンを除く）を、該固形アミンと微粉体の重量比が1/0.001～0.5となるように固着させて、表面の活性アミノ基を被覆したことから成る微粉体コーティングアミンの製造法であって、固形アミンを中心粒径20μm以下に粉碎しつつ、同時にこれに微粉体を加えてその中心粒径2μm以下となるように混合粉碎して、固形アミンの表面に微粉体を固着させることを特徴とする製造法。

【請求項2】 融点50℃以上および中心粒径20μm以下の固形アミンの表面に、中心粒径2μm以下の微粉体（固形アミンを除く）を、該固形アミンと微粉体の重量比が1/0.001～0.5となるように固着させて、表面の活性アミノ基を被覆したことから成る微粉体コーティングアミンの製造法であって、予め中心粒径20μm以下に微粉碎した固形アミンを中心粒径2μm以下の微粉体と共に、高速衝撃式混合攪拌機、圧縮せん断式混合攪拌機または噴霧乾燥装置に用いて固形アミンの表面に微粉体を固着させることを特徴とする製造法。

【請求項3】 固形アミンが、融点50℃以上の芳香族または脂肪族アミンである請求項1または2に記載の製造法。

【請求項4】 微粉体コーティングアミンが、イソシアネート成分を含む一液型加熱硬化性組成物の硬化剤である請求項1、2または3に記載の製造法。

【請求項5】 微粉体コーティングアミンを、さらに液状イソシアネート化合物と反応させて、残存する活性アミノ基を不活性化する請求項1乃至4のいずれか1つに記載の製造法。

【請求項6】 微粉体が、中心粒径2μm以下のポリ塩化ビニル、酸化チタンおよびシリカから選ばれる1種または2種以上の混合物である請求項1乃至5のいずれか1つに記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は微粉体コーティングアミンの製造法、更に詳しくは、特定の固形アミンの表面に微粉体（固形アミンを除く、以下同様）が固着してなり、イソシアネート成分を含む一液型加熱硬化性組成物の硬化剤として有用な微粉体コーティングアミンの製造法に関する。

【0002】

【発明の構成】本発明は、イソシアネート成分、たとえばポリオール成分に過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させて得られる末端活性イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを含む一液型加熱硬化性組成物において、その硬化剤として有用な、特に密閉容器内での貯蔵安定性に優れた微粉体コーティングアミン、すなわ

ち、融点50℃以上および中心粒径20μm以下の固形アミンの表面に、中心粒径2μm以下の微粉体を、該固形アミンと微粉体の重量比が1/0.001～0.5となるように固着させて、表面の活性アミノ基を被覆した微粉体コーティングアミンの製造法を提供するものである。かかる製造法は、固形アミンを中心粒径20μm以下に粉碎しつつ、同時にこれに微粉体を加えてその中心粒径2μm以下となるように混合粉碎するか；または予め中心粒径20μm以下に微粉碎した固形アミンを中心粒径2μm以下の微粉体と共に、高速衝撃式混合攪拌機、圧縮せん断式混合攪拌機または噴霧乾燥装置に用いて固形アミンの表面に微粉体を固着させることを特徴とする。

【0003】本発明における上記固形アミンとしては、融点50℃以上の芳香族または脂肪族に属する任意のものが使用されてよく、たとえば4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ジアミノビフェニル、2,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノビフェニル、2,4-ジアミノフェノール、2,5-ジアミノフェノール、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,3-トリレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、2,5-トリレンジアミン、2,6-トリレンジアミン、3,4-トリレンジアミン等の芳香族、1,12-ドデカンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,14-テトラデカンジアミン、1,16-ヘキサデカンジアミン等の脂肪族が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用に供してよい。かかる固形アミンは、中心粒径20μm以下、好ましくは3～15μmに調整する。20μmを越える中心粒径では、加熱硬化したポリウレタンが不完全反応硬化となり、所望の物性が得られない傾向となる。

【0004】本発明における上記微粉体としては、無機系または有機系の中から任意に使用することができ、たとえば無機系として酸化チタン、炭酸カルシウム、クレー、シリカ、ジルコニア、カーボン、アルミナ、タルク等、また有機系としてポリ塩化ビニル、ポリアクリル樹脂、ポリスチレン、ポリエチレン等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用に供する。使用量は、固形アミンと微粉体の重量比が1/0.001～0.5、好ましくは1/0.002～0.4となるように選定する。微粉体の比率が0.001未満であると、貯蔵安定性の効果が認められず、また0.5を越えても、貯蔵安定性がそれ以上に改善されなくなる。

【0005】本発明に係る製造法は、上述の固形アミンを所定の中心粒径範囲に粉碎しつつ、同時にこれに上記微粉体を加えて該微粉体が所定の中心粒径範囲となるように混合粉碎して、固形アミンの表面に微粉体を固着させるせん断摩擦式混合方式により実施される。また、予

(3) 000-117090 (P2000-ch*90)

め微粉砕した固形アミンを微粉体と共に、たとえば高速衝撃式混合攪拌機、圧縮せん断式混合攪拌機、または噴霧乾燥装置に用いることにより、微粉体コーティングアミンを製造することができ、この方式、特に高速衝撃式混合攪拌機を用いた場合がより好ましい。

【0006】このように固形アミンと微粉体を混合粉砕することにより、静電気が発生して固形アミンの表面に微粉体が固着するか、または混合攪拌機の機械力により、発生する摩擦、衝撃、圧縮せん断等による発熱によって固形アミンの局所的な溶融固着現象で微粉体が固着するか、あるいは固形アミンの表面に物理的に投锚ないし埋設固着するか、さらには化学的に活性化して固着することなどが予測される(すなわち、固形アミンの表面の活性アミノ基(NH_2)は、微粉体で被覆された状態となる)。なお、固着した微粉体の中心粒径は、 $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下に設定されていることが重要で、 $2\mu\text{m}$ を越えると、固形アミンの表面に固着しなくなる。かかる微粉体コーティングアミンは、イソシアネート成分の硬化剤として作用するが、さらに液状イソシアネート化合物と反応させて(通常、融点以下の温度で行う)、残存する活性アミノ基を不活性化してもよい。

【0007】上記液状イソシアネート化合物としては、たとえばクルードMDI、p-トルエンスルホニルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、TDI、n-オクタデシルイソシアネート等が挙げられる。液状イソシアネート化合物の割合は通常、固形アミンの NH_2 と NCO の当量比が $1/0.01\sim 0.5$ となるように選定すればよい。かかる液状イソシアネート化合物による不活性化処理によって、前記微粉体による被覆処理のみの場合に比べて、貯蔵安定性がより向上する。なお、上記当量比において、 NCO が 0.01 未満であると、貯蔵安定性の所望の向上効果が得られず、また 0.5 を越えると、貯蔵安定性のさらなる改善が得られなくなる傾向にある。このように微粉体による被覆処理および要すれば液状イソシアネート化合物による不活性化処理によって得られる微粉体コーティングアミンは、硬化温度(通常、 $60\sim 100^\circ\text{C}$)で活性化され、加熱活性化後に存在する NH_2 がイソシアネート成分の NCO との硬化反応に参与する。

【0008】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をより具体的に

説明する。なお、例文中、「部」とは「重量部」を意味する。

実施例1

中心粒径約 $2\mu\text{m}$ の1,12-ドデカンジアミン(融点 71°C)83.3部と中心粒径約 $0.3\mu\text{m}$ のポリ塩化ビニル微粉体16.7部を混合し、ジェットミルにて粉砕することにより、中心粒径約 $10\mu\text{m}$ の1,12-ドデカンジアミンの表面に、中心粒径約 $0.3\mu\text{m}$ のポリ塩化ビニル微粉体が固着してなる微粉体コーティングアミン100部を得る。さらに、かかる微粉体コーティングアミン12.4部とクルードMDI(バイエル社製、スミジュール44V-20)2.5部を混合分散して不活性化するか、あるいは該微粉体コーティングアミン12.5部とp-トルエンスルホニルイソシアネート(バイエル社製、アディティブTI)1.1部を混合分散して不活性化する。

【0009】実施例2

中心粒径約 $8\mu\text{m}$ の1,12-ドデカンジアミン(融点 71°C)76.9部と中心粒径約 $0.02\mu\text{m}$ の超微粒子酸化チタン23.1部を混合し、高速衝撃式混合攪拌機(日清エンジニアリング(株)製、Hi-Xミキサー)にて複合化処理することにより、中心粒径約 $8\mu\text{m}$ の1,12-ドデカンジアミンの表面に、中心粒径約 $0.02\mu\text{m}$ の超微粒子酸化チタンが固着してなる微粉体コーティングアミン100部を得る。

【0010】実施例3

中心粒径約 $12\mu\text{m}$ の4,4'-ジアミノジフェニルメタン(融点 91°C)98部に、n-ヘキサンに中心粒径約 $0.02\mu\text{m}$ の疎水シリカ2部を分散させたものを噴霧乾燥装置(日清エンジニアリング(株)製、ディスパコート)より湿式複合化処理することにより、中心粒径約 $12\mu\text{m}$ の4,4'-ジアミノジフェニルメタンの表面に、中心粒径約 $0.02\mu\text{m}$ の疎水シリカが固着してなる微粉体コーティングアミン100部を得る。

【0011】実施例4

中心粒径 $2\mu\text{m}$ の1,10-デカンジアミン(融点 62°C)71.4部と中心粒径 $0.02\mu\text{m}$ の酸化チタン28.6部を混合し、ジェットミルにて粉砕することにより、中心粒径約 $10\mu\text{m}$ の1,10-デカンジアミンの表面に、中心粒径約 $0.02\mu\text{m}$ の酸化チタンが固着してなる微粉体コーティングアミン100部を得る。